

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN **COPY**

(11)Publication number : 11-231572

(43)Date of publication of application : 27.08.1999

(51)Int.Cl.

G03G 9/09
G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 10-028960

(71)Applicant : FUJI XEROX CO LTD

(22)Date of filing : 10.02.1998

(72)Inventor : MATSUOKA HIROTAKA
TOMITA KAZUFUMI
TANAKA HIROYUKI**(54) TONER FOR DEVELOPING ELECTROSTATIC LATENT IMAGE, ITS PRODUCTION, ELECTROSTATIC LATENT IMAGE DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a toner for developing an electrostatic latent image having good dispersibility of a coloring material, excellent in transparency and color forming ability and capable of ensuring stable electrostatic chargeability and developing performance by dispersing the coloring material with a synergist and a polymer dispersant.

SOLUTION: In a toner for developing an electrostatic latent image contg. at least a bonding resin and a coloring material, the coloring material is dispersed with a synergist and a polymer dispersant. The synergist is not particularly limited if it is a compd. having strong interaction with the polymer dispersant as well as with the coloring material but a deriv. or precursor of a pigment or dye having the same skeleton as the coloring material is preferably used because of its great affinity for the coloring material. A known polymer dispersant may be used as the polymer dispersant. The amt. of the synergist and the polymer dispersant used is 0.1-100 pts.wt., preferably 1-50 pts.wt. per 100 pts.wt. coloring material. In the case of <0.1 pt.wt., the desired dispersibility of the coloring material is not ensured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.11.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-231572

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
G 0 3 G	9/09	G 0 3 G	9/08
	9/08		3 6 1
	9/087		3 3 1
			3 6 5
			3 8 1
審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 17 頁)			

(21) 出願番号	特願平10-28960	(71) 出願人	000005496 富士ゼロックス株式会社 東京都港区赤坂二丁目17番22号
(22) 出願日	平成10年(1998) 2月10日	(72) 発明者	松岡 弘高 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	富田 和史 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(72) 発明者	田中 浩之 神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中島 淳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 静電潜像現像用トナー、その製造方法、静電潜像現像剤、および画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 色材の分散性が良好で、透明性、発色性に優れ、安定した帯電性、現像性を得ることができる静電潜像現像用トナーとその製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも結着樹脂と色材とを含む静電潜像現像用トナーにおいて、該色材をシナージストと高分子分散剤とによって分散させた。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも結着樹脂と色材とを含む静電潜像現像用トナーにおいて、該色材がシナージストと高分子分散剤とによって分散されてなることを特徴とする静電潜像現像用トナー。

【請求項 2】 前記色材が、トナー中に 0.7 μm 以下の個数平均径で分散されてなることを特徴とする請求項 1 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 3】 前記シナージストが、顔料誘導体であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 4】 前記高分子分散剤が、結着樹脂と同種の樹脂からなることを特徴とする請求項 1 から 3 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 5】 前記シナージストを、色材に対して、0.1 重量%以上 100 重量%以下の割合で配合したことを特徴とする請求項 1 から 4 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 6】 前記結着樹脂として、非線状樹脂を含有してなることを特徴とする請求項 1 から 5 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 7】 前記非線状樹脂が、ジオール成分と、ジカルボン酸成分とが、繰返し線状重合体鎖中に規則的に三価以上の多価カルボン酸成分を架橋性モノマー成分として導入した弱い架橋構造を有するポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項 6 に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 8】 さらに、離型剤を配合してなることを特徴とする請求項 1 から 7 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 9】 形状係数 ML/S^2 が、100～140 の範囲にあることを特徴とする請求項 1 から 8 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 10】 少なくとも結着樹脂、色材を含むトナー成分を有機溶媒中に溶解あるいは分散した油相を水相中で懸濁造粒して得られることを特徴とする請求項 1 から 9 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナー。

【請求項 11】 有機溶剤中に少なくとも結着樹脂、色材を含むトナー成分溶解あるいは分散させて油相を調整する油相調整工程と、該油相成分を水相中で懸濁造粒する造粒工程と、溶媒を除去する溶媒除去工程とを有する静電潜像現像用トナーの製造方法において、該色材が、予めシナージストと分散剤とによって分散されてなることを特徴とする静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 12】 前記油相調整工程において、前記色材が高速剪断下で、再度分散されてなることを特徴とする請求項 11 に記載の静電潜像現像用トナーの製造方法。

【請求項 13】 請求項 1 から 10 までのいずれか一項に記載の静電潜像現像用トナーを用いることを特徴とす

る静電潜像現像剤。

【請求項 14】 潜像担持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像を現像剤を用いて顕像化する現像工程、潜像担持体上のトナー画像を転写体に転写する転写工程、および転写体上のトナー画像を定着する定着工程を有する画像形成方法において、該現像剤として請求項 13 に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 15】 潜像担持体上に潜像を形成する潜像形成工程と、該潜像をシアン、マゼンタ、イエロー、ブラックのカラートナーからなる現像剤を用いて顕像化する現像工程、潜像担持体上のトナー画像を転写体に転写する転写工程、および転写体上のトナー画像を定着する定着工程を有するフルカラー画像形成方法において、該現像剤として請求項 13 に記載の静電潜像現像剤を用いることを特徴とするフルカラー画像形成方法。

【請求項 16】 前記カラートナーの各色材が、四色ともに同一のシナージストと同一の分散剤とによって分散されてなることを特徴とする請求項 15 に記載のフルカラー画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真プロセス等において用いる静電潜像現像用トナー、その製造方法、静電潜像現像剤、および画像形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、カラーコピー等、電子写真方式によるカラー画像形成の需要が高まっており、カラー複写機等も実用化されている。これらカラー画像を形成するためには、同一支持体上に色の異なる数種類のトナー層を重ねあわせを必要があるため電子写真方式によるカラー画像形成方法においては、カラートナーが持つべき定着特性が極めて重要である。すなわち、定着したカラートナーは、トナー粒子による乱反射をできるだけ抑え、適度の光沢性を発揮できることが必要である。またトナー層の下層にある異なる色調のトナー層の発色を妨げない透明性を有し、色再現性の広いカラートナーでなければならない。

【0003】特に、フルカラー複写画像に対する品質要求は、近年ますます高度化しており、中でも、OHP 画像で印刷並みの透明性が要求される等、トナーの透明性についての要求は高度化している。トナーの透明性は、トナー中の色材の分散性を向上させることにより改善されることが分かっているが、従来、色材を十分に分散させることは困難であった。例えば、特開昭 61-117565 号公報及び特開昭 61-156054 号公報には、溶剤に結着樹脂、色材及び帯電制御剤をあらかじめ溶解し、該溶剤を除去しトナーを得る方法が開示されているが、これらの方法で得られたトナーの顔料分散性はどちらも満足のいくものではなかった。これら顔料の分

散不良はトナーの透明性だけでなく、他のトナー特性をも悪化させてしまう。具体的には、カーボンブラックのような極性を有する顔料はトナー表面に偏在してしまい、これによりトナー帯電特性や静電現像性・転写性を著しく低下させてしまうといった問題がある。また、他の有機顔料を用いても顔料種の影響が強く出てしまい、トナーの帯電性が著しく異なる結果となってしまう。これでは現像剤の帯電設計が困難となり、ひいては高画質なカラー画像が得られない。

【0004】また、色材の分散性を向上させるために、種々の検討がなされている。例えば、特開平 7-152202 号公報にはポリエステルを溶解させた後、無機分散剤を含む水相中で粒子化する方法が提案されている。また特開平 7-168395 号公報には使用する無機分散剤として、粒径が 0.7~5 μm のりん酸三カルシウム及びヒドロキシアパタイトが提案されている。これらは、トナー成分を溶解した油相液を水相中で粒子化し、溶剤を除去した後粉体化する溶解懸濁法に関する提案であり、ここでの無機分散剤は、水相中での油相液滴の分散安定化のために添加されるのである。確かに、油相液滴の分散安定化が図られれば、各油相液滴間、すなわち各トナー粒子間での色材の含有量は均等になるが、個々のトナー粒子中での色材の分散性は、何ら改善されておらず、これらの方法で得られたトナーでは透明性、帯電性、現像性のすべての面で満足のゆく性能は得られていない。

【0005】特に、カラー画像形成方法においては、最低三色のカラートナー、好ましくは四色のカラートナーのカラーバランスが調和して取れていなければならない、一色だけの定着特性や色再現性を論じていても意味が無い。四色トナーの重ねあわせやバランスを考慮した樹脂の設計、選択が必要である。即ち、シアン、イエロー、マゼンタの三色があれば減色混合に殆どすべての色が再現できることが可能なはずであり、それゆえ現在のフルカラー複写機は三色を重ねあわせて用いる構成になっている。これにより理想的にはあらゆる色調をあらゆる濃度分布で実現できるはずであるが、現実的にはトナーの分光反射率特性、トナーの重ねあわせ時の混色性、彩度の低下など改善すべき点を有している。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の第一の目的は、色材の分散性が良好で、透明性、発色性に優れ、安定した帯電性、現像性を得ることができる静電潜像現像用トナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第二の目的は、定着性と透明性・発色性とを高度に両立することができ、カラー画像の形成に適した静電潜像現像用トナーおよびその製造方法を提供することにある。本発明の第三の目的は、本発明の静電潜像現像用トナーを用いた静電潜像現像剤、および画像形成方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、トナー中での色材の分散方法について鋭意検討をした結果、シナージストと高分子分散剤とを併用することで、色材や高分子分散剤、また分散媒体である結着樹脂の種類に係わらず、良好な分散性が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の静電潜像現像用トナーは、少なくとも結着樹脂と色材とを含む静電潜像現像用トナーにおいて、該色材がシナージストと高分子分散剤とによって分散されてなることを特徴とする。

【0008】一般に、高分子分散剤は分子中に顔料との相互作用を発現する部分（アンカー部）と、溶媒和して顔料表面から溶剤中に溶け広がる部分（テールまたはループ）とを有しており、双方の作用により顔料を溶剤中に分散させるのである。従って、顔料の分散性を高めるためには、まず、高分子分散剤と顔料との相互作用を高めることが必要であり、例えば、酸性のカーボンブラックには塩基性の官能基を持った分散剤を用いるというように、顔料分散剤と顔料表面に酸-塩基相互作用が生じるように組み合わせること等が効果的である。しかしながら、キナクリドン顔料のような酸量や塩基量の少ない顔料は分散剤との相互作用が小さいため分散し難く、分散安定化が困難であった。

【0009】本発明において、シナージスト（Synergist）とは、顔料と強い相互作用を有するとともに、高分子分散剤とも強い相互作用を有する化合物をいうが、本発明では、このシナージストを高分子分散剤と併用することで、シナージストが顔料と高分子分散剤との間を媒介し、このように酸量や塩基量の少ない顔料でも効果的に分散することができると考えられる。例えば、キナクリドン顔料に対しては、キナクリドン顔料の誘導体であるジメチルアミノエチルキナクリドンをシナージストとして添加すると、ジメチルアミノエチルキナクリドンはキナクリドン顔料と共通の骨格を持つため顔料表面に強固に吸着する。こうしたシナージストと顔料の相互作用は、ファンデルワールス力とされているが、色素骨格のフラットで広い面全体で作用するため強固で実用的な吸着が達成できるものと推定される。さらにジメチルアミノエチルキナクリドンは塩基性官能基である三級アミノ基を持つため、分散剤に酸性官能基があれば、顔料はシナージストを介して間接的に樹脂に吸着することになり、顔料を分散安定化することができるのである。

【0010】

【発明の実施の形態】

【0011】本発明の結着樹脂としては、ポリエステル樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂、スチレン・アクリル樹脂、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、ジエン系樹脂、フェノール樹脂、テルペン樹脂、クマリン樹脂、アミド樹脂、アミドイミド樹脂、ブチラール樹脂、ウレタン樹脂、エチレン・酢酸ビニル樹脂等、公知の結着樹脂

を用いることができる。

【0012】この中でも、定着時にシャープにメルトし、画像表面を平滑化できる点で、低分子量化しても十分な可とう性を有しているポリエステル樹脂が好ましく、ポリエステル樹脂に更に他の樹脂を組み合わせて用いても良い。

【0013】ポリエステル樹脂のアルコール成分としては、ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(3,3)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ポリオキシプロピレン(2,0)-ポリオキシエチレン(2,0)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等のジオール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチルグリコール、ジプロピレングリコール、イソペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、キシリレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビス-(β -ヒドロキシエチル)テレフタレート、トリス-(β -ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、2,2,4-トリメチロールペンタン-1,3-ジオールなどが挙げられる。

【0014】一方、酸成分としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸ジメチルエステル、テレフタル酸モノメチルエステル、テトラヒドロテレフタル酸、メチルテトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ジメチルテトラヒドロフタル酸、エンドメチレンヘキサヒドロフタル酸、ナフタレンテトラカルボン酸、ジフェノール酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、トリメシン酸、シクロペンタンジカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、2,2-ビス-(4-カルボキシフェニル)プロパン、トリメリット酸無水物と4,4-ジアミノフェニルメタンから得られるジイミドカルボン酸、トリス-(β -カルボキシエチル)イソシアヌレート、イソシアヌレート環含有ポリイミドカルボン酸、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート又はイソホロンジイソシアネートの三量化反応物とトリメリット酸無水物から得られるイソシアネート環含有ポリイミドカルボン酸などであり、これらの一種または二種以上が使用される。

【0015】本発明では、ポリエステル樹脂の中でも、定着強度、耐オフセット性などの安定性の点で、特に、樹脂の一部に三価以上の単量体やその他の架橋剤を構成

モノマーにもつ三次元架橋を行った非線状ポリエステルをブレンドしたポリエステル樹脂が好ましい。一般に、架橋型非線形ポリエステルは、弱い架橋構造であっても、重合体全体は一つの三次元ポリマーとして構成されており、結着樹脂として用いた場合、単なる線状重合体の混合物よりは高温側側のホットオフセット防止に優れているが、架橋成分として三価以上の単量体を用いて架橋密度を上げすぎるとポリエステルの弾性が大きくなるとともに、熔融速度が低下するために、シャープにメルトする通常の線状重合体と比較すると、定着後の平滑性や光沢性に劣り、色再現性も乏しくなってしまう。しかしながら、これを適量、線状ポリエステルにブレンドすることにより、定着画像の平滑性、光沢性が実質上損なわれない程度に熔融速度の低下を抑えることが可能である。

【0016】三次元架橋を行った非線状ポリエステルとしては、具体的にはジオール成分と、ジカルボン酸成分とが、繰り返し線状重合体鎖中に規則的に三価以上の多価カルボン酸成分を架橋性モノマー成分として導入した弱い架橋構造を有するポリエステル樹脂が好適に用いられる。三価以上の多価カルボン酸、多価アルコールとしては、具体的には、無水トリメリット酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸等の三価のカルボン酸、もしくはその誘導体、グリセロール、トリメチロールプロパン等の三価のアルコール等が挙げられる。またドデセニルこはく酸等の炭素数2~30の側鎖を有するモノマーを併用すると軟化点を調整することができ、好ましい。

【0017】非線状ポリエステルのブレンド比率は、1~40%が好ましく、10~30%がより好ましい。非線状ポリエステルが40%を越えると最低定着温度が上昇してしまい、さらに発色性やOHP透過性が劣る。非線状ポリエステルが1%を下回ると、十分な耐オフセット性が得られない。ブレンド後の樹脂の軟化点は、90℃以上120℃以下とするのが好ましく、光沢性の点で、線状ポリエステル樹脂と非線状ポリエステル樹脂の軟化点差を20℃以下、のぞましくは10℃以下にするのが最適である。軟化点が90℃未満だとトナーの保存安定性が悪く、例えば45℃で80RHの保存状態でトナーがブロッキングしてしまう場合がある。軟化点が120℃を越えるとトナーの最低定着温度が上昇してしまい、さらに発色性やOHP透過性もおとり、くすんだ色になる。さらにトナー粒子の作製性も悪化する場合がある。ここで、軟化点とは、降下式フローテスター(島津製作所)を用い、1cm³の試料を昇温速度6℃/minで加熱しながら、プランジャーにより30kg/cm²の荷重を与え、直径1mm長さ1mmのノズルを押し出すようにし、これによりプランジャー降下量v s 温度曲線を描き、そのS字曲線の高さをhとすると、h/2に対応する温度(樹脂の半分が流出する温度)をいう。ブレンド後の樹脂のガラス転移温度は、40℃以上

10

20

30

40

50

7

80℃以下とするのが好ましく、50℃以上70℃以下とするのがさらに好ましい。さらに線形ポリエステルと非線形ポリエステルそれぞれのガラス転移温度差もトナー特性に影響を及ぼすため、線状ポリエステル樹脂と非線状ポリエステル樹脂のガラス転移温度差を20℃以下、のぞましくは10℃以下にするのが最適である。ガラス転移温度が40℃を下回るとトナー保存性が悪化してしまう。ガラス転移温度が80℃を越えると最低定着温度が上昇したり、トナー粒子の作製性も悪化する場合がある。

【0018】また、透明性や、保存安定性等の理由より、ブレンド後の樹脂のGPCによる重量分子量が2000～50000であることが好ましく、より好ましくは、8000～20000である。さらにまた、酸価と水酸基価の和が5KOHmg/g以上100KOHmg/g以下が好ましく、より好ましくは酸価が25KOHmg/g以下、水酸基価が25KOHmg/g以下のものである。酸価及び水酸基価がそれぞれこの範囲を越えるものは高温高湿度下、低温低湿度下の環境下において、環境の影響を受けやすく、画像の劣化を招きやすい。

【0019】本発明において、分散させる色材としては、公知の有機もしくは無機の顔料や染料、油性染料を使用することができる。例えばC.I. ピグメントレッド48:1、C.I. ピグメントレッド57:1、C.I. ピグメントレッド122、C.I. ピグメントイエロー17、C.I. ピグメントイエロー97、C.I. ピグメントイエロー12、C.I. ピグメントイエロー180、C.I. ピグメントイエロー185、C.I. ピグメントブルー15:1、C.I. ピグメントブルー15:3、ランブラック(C.I. No. 77266)、ローズベンガル(C.I. No. 45432)、カーボンブラック、ニグロシン染料(C.I. No. 50415B)、金属錯塩染料、金属錯塩染料の誘導体これらの混合物等を挙げることができる。更にはシリカ、酸化アルミニウム、マグネサイトや各種フェライト類、酸化第二銅、酸化ニッケル、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化チタン、および酸化マグネシウムなどの種々の金属酸化物およびこれらの混合物などが挙げられる。これらの色材は、充分な濃度の可視像が形成されるに十分な割合で含有されることが必要であり、トナー粒径や現像量に依存するが、一般にトナー100重量部に対して1～100重量部程度の割合で配合するのが適切である。

【0020】本発明のシナージストは、色材と強い相互作用を有するとともに、高分子分散剤とも強い相互作用を有する化合物であれば、特に制限はないが、色材との親和性が高いという点で、色材と共通の骨格を有する、顔料または染料の誘導体または前駆体が好ましい。また、高分子分散剤との相互作用が強いという点で、高分子分散剤との親和性が高い極性官能基を有することが好ましい。シナージストと高分子分散剤との相互作用は、水素結合による相互作用でも酸-塩基相互作用でもよ

8

い。水素結合による相互作用を高めるためには、シナージストがヒドロキシル基やアミド基等の官能基を有していることが好ましい。また、酸-塩基相互作用を高めるためには、高分子分散剤が酸性官能基を有する場合にはアミノ基等の塩基性官能基を有するものが好ましく、高分子分散剤が塩基性官能基を有する場合にはカルボキシル基やスルホネート基等の酸性官能基を有するものが好ましい。例えば、キナクリドン顔料のシナージストとしては、ジメチルアミノエチルキナクリドン、ジヒドロキシキナクリドンが挙げられ、アントラキノン染料のシナージストとしては、アントラキノンのスルホン酸誘導体、アントラキノンのカルボン酸誘導体等が挙げられる。

【0021】本発明の高分子分散剤としては、公知の高分子分散剤が使用できる。具体的には、ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン樹脂、アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、(メタ)アクリロイル基を有する感光性モノマー、オリゴマー等の樹脂を分散剤として使用するのが好ましい。さらには、ポリ(メタ)アクリル酸エステルまたはその加水分解物、ポリ酢酸ビニルまたはその部分酸化物、ポリビニルフェノール、フェノールノボラック、ポリスチレン、ポリビニルブチラール、ポリクロロブレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、塩素化ポリプロピレン、ポリビニルピロリドン、スチレンと無水マレイン酸の共重合体またはそのハーフエステル、更に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル等の共重合可能なモノマーから選ばれた重合体も好適に使用できる。トナーの帯電特性や結着樹脂への分散性を考慮すると、結着樹脂と同種の樹脂を用いることが好ましく、結着樹脂がポリエステル樹脂であれば、高分子分散剤もポリエステル樹脂あるいはポリカプロラクトン樹脂とするのが好ましい。ポリカプロラクトン樹脂を構成するラクトン化合物の例示としては、具体的に、ε-カプロラクトン、σ-バレロラクトン、β-メチルσ-バレロラクトン、4-メチルカプロラクトン、2-メチルカプロラクトン、β-プロピオラクトン、γ-プロピオブチルラクトン等が挙げられる。これらは単独でも二種以上の混合物であっても良い。

【0022】シナージストと高分子分散剤の使用量は、色材100重量部当たり0.1～100重量部であり、好ましくは1～50重量部である。0.1重量部を下回ると所望とする色材分散性が得られない。100重量部を上回るとトナーの帯電特性、特に高温高湿度での帯電特性が大きく低下してしまう。

【0023】本発明においては、必要に応じ、トナーに、帯電制御剤、離型剤等のその他の成分を加えても良い。本発明の帯電制御剤としては、粉体トナーにおいて使用されている安息香酸の金属塩、サリチル酸の金属塩、アルキルサリチル酸の金属塩、カテコールの金属

塩、含金属ビスアゾ染料、テトラフェニルボレート誘導体、第四級アンモニウム塩、アルキルビリジニウム塩からなる群より選ばれる化合物、さらにこれらの適宜組合たものが好ましく使用できる。トナーに対するこれら帯電制御剤の添加量は、一般に0.1重量%~10重量%であり、より好ましくは0.5~8重量%の範囲である。0.1重量%を下回ると帯電制御効果が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー抵抗の過度の低下を引き起こし使いにくくなるからである。

【0024】さらに、上記帯電制御剤と共に、金属石 10 酸、無機または有機金属塩を併用することができる。そのような金属石酸としては、トリステアリン酸アルミニウム、ジステアリン酸アルミニウム、バリウム、カルシウム、鉛及び亜鉛のステアリン酸塩、またはコバルト、マンガン、鉛及び亜鉛のリノレン酸塩、アルミニウム、カルシウム、コバルトのオクタン酸塩、カルシウムとコバルトのオレイン酸塩、パルミチン酸亜鉛、カルシウム、コバルト、マンガン、鉛及び亜鉛のナフテン酸塩、カルシウム、コバルト、マンガン鉛及び亜鉛のレジン酸塩等を用いることができる。また、無機及び有機金属塩 20 としては、例えば金属塩中のカチオン性成分は、周期律表の第1族、第2族、および第3族の金属からなる群より選ばれ、該酸のアニオン性の成分はハロゲン、カーボネート、アセテート、サルフェート、ボレート、ナイトレート、およびフォスフェートからなる群より選ばれる塩である。これら帯電制御剤はいはクリーニング助剤は、一般に、トナー重量に対し、0.1重量%~10重量%であり、より好ましくは0.1重量%~5重量%の範囲である。0.1重量%を下回ると所望する効果が不十分であり、また10重量%を越えると、トナー粉体流動性の低下等を引き起こし使いにくくなるからである。

【0025】本発明の離型剤として、種々のワックスを添加することができる。具体的には、以下のワックスを添加することができる。ロウ類及び天然ワックス類としては、カルナバワックス、綿ロウ、木ロウ、ライスワックス等の植物系ワックス、ミツロウ、ラノリン等の動物系ワックス、オゾケライト、セルシン等の鉱物系ワックス、及びおよびパラフィン、マイクロクリスタリン、ペトログラム等の石油ワックス等が挙げられる。またこれら天然ワックスの外に、フィッシャー・トロブシュワックス、ポリエチレンワックス等の合成炭化水素ワックス、12-ヒドロキシステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、塩素化炭化水素等の脂肪酸アミド、エステル、ケトン、エーテル等の合成ワックスも使用できる。さらに他の離型剤としては、ポリ-n-ステアリルメタクリレート、ポリ-n-ラウリルメタクリレート等のポリアクリレートのホモ重合体あるいは共重合体(例えば、n-ステアリルアクリレート-エチルメタクリレートの共重合体等)等、側鎖に長いアルキル基を有する結晶性高分子が挙げられるが、より好まし

いのはパラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス等の石油ワックスあるいは合成ワックスである。

【0026】図1は、ワックスのDSC(示差走査熱量計)吸熱曲線を示す模式図である。DSC(示差走査熱量計)吸熱曲線はASTM D3418-8に準拠して測定され、このDSC吸熱曲線においては、吸熱メインピークのピークトップが融点を示し、吸熱メインピークがベースラインから離脱する点が吸熱開始温度(接線離脱温度)を示す。本発明において使用するワックスとしては、ASTM D3418-8に準拠して測定されたDSC(示差走査熱量計)吸熱曲線における吸熱メインピークである融点が、50℃以上120℃以下のものが好ましく、60℃以上90℃以下のものがより好ましい。このようなワックスは、定着ローラーとトナー界面との間で離型剤として効果的に働き、これにより定着ローラーにオイルの如き離型材を塗布することなく高温オフセットを防止することが可能である。一方、融点が120℃を超えると離型性の効果が十分でない。また、融点が50℃を下回ると高温高湿下でのトナーの保存性が不十分になったり、長期使用におけるトナーの現像性の低下等を生じる場合がある。また、DSC曲線の吸熱開始温度が40℃以上の低軟化点物質が一層好ましい。吸熱開始温度40℃を下回ると、トナーの耐ブロッキング性及び保存性が不十分となり、さらに重ね合わせ時の画像の保存性に問題が出る場合もある。

【0027】ワックス等の離型剤を添加する場合、トナー内でのワックスの分散性が透過性に影響を与えることが確認されている。トナー内でのワックスの分散性が低いと、記録材にトランスペアレンシーフィルムを用いた際に、定着後の画像の透過性が若干落ちてしまう。すなわち、トナー内でのワックスの分散単位を透過性に影響が出にくい単位にまで小さくすれば、ワックスの結晶化度の大きさ等にかかわらず透過性低下の問題がなくなる。具体的には、トナー中の平均の分散径を、3μm以下、より好ましくは1μm以下にすれば良い。このためには、トナー作製時に用いるワックスをあらかじめ、平均径が3μm以下、より好ましくは1μm以下に微細化して用いることが必要である。ワックスの平均径が3μmを越えると、トランスペアレンシーフィルムを用いた際の、定着後の画像の透過性が落ちてしまう。ワックスの平均粒径は以下のようにして測定することができる。トナーをエポキシ等の結着樹脂で固化し、マイクロームにて1000オングストローム程度の厚さにスライスし、透過顕微鏡で観察することで相分離したワックスの粒を見ることができる。本発明では、粒の切片箇所による誤差を最小とするために、10点を測定し、値の大きい5点の平均をもって平均粒径とした。なお、離型剤の微細化には、例えば、1995年3月高分子学会発行の反応工学研究会レポート1『乳化・分散技術と高分子微粒子の粒子径制御 第三章』に記載の乳化・分散機器

等を用いる方法等、従来公知のいずれかの方法で微粒子化してもよい。また、トナー作製時に用いる溶剤と相溶し、かつ室温では離型剤を溶解させない適当な溶剤を用い、上記溶剤に離型剤を添加し加熱溶解させた後、室温まで徐々に冷却し、離型剤の微細粒子を析出させる方法（溶解析出法）や、ヘリウムなどの不活性ガス中で離型剤を加熱蒸発させ気相中で粒子を作製した後、この粒子を冷却したフィルム等に付着回収した後に、溶剤に分散させる方法（気相蒸発法）を、該メディア等を用いた機械的粉碎法と組み合わせるとさらに効果的である。

【0028】ワックスの添加量は、耐オフセット性の維持、トナーの現像性や転写性の維持、および感光体や帯電付与部材へのフィルミングを防止の点で、トナーに対し、0.1重量%以上40重量%以下とするのが好ましい。図2は、トナー粒子の断面を示す模式図である。図2に示すように、ワックスの粒子は、トナー中に含有されるだけでなく、その一部がトナー表面に露出している。ここで、トナー表面とは、図2の d_2 で表される部分をいい、 d_2 は0.2 μm 以下である。ワックスの添加量が、0.1重量%以上40重量%以下の場合には、トナー表面に露出するワックスの存在割合が1重量%以上10重量%以下の範囲に制御されるため、良好な耐オフセット性、トナーの現像性や転写性を維持し、感光体や帯電付与部材へのフィルミングを防止できて好ましい。トナー表面のワックス量が1重量%以下になると耐オフセット性が十分に得られなくなる。トナー表面に存在するワックスの存在割合の測定は、ESCAによる表面の元素分析により測定することができる。ESCAによる表面の元素分析とは、トナー表面の元素を測定し表面の元素組成比を求め、次いでトナー中に含有される各化合物の分子式を求め、ESCAにより測定された表面の元素組成比から表面に存在する各化合物の含有量を算出する方法である。

【0029】次に、本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法について述べる。本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法においては、トナー成分である色材が、予めシナージストと分散剤とによって分散されていれば、特に制限はなく、混練粉碎法や溶解懸濁法など従来公知の方法により製造することができるが、トナー粒子の形状の制御が容易になる点で、いわゆる溶解懸濁法により製造することが好ましい。

【0030】以下、本発明の静電潜像現像用トナーの製造方法を、溶解懸濁法を例に挙げて説明する。溶解懸濁法では、まず、上記の少なくとも結着樹脂、色材を含むトナー成分を有機溶剤中に溶解あるいは分散させて油相を調整する。使用できる有機溶剤は、結着樹脂の種類に依存するが、一般に、トルエン、キシレン、ヘキサン等の炭化水素、塩化メチレン、クロロフォルム、ジクロルエタン等のハロゲン化炭化水素、エタノール、ブタノール、ベンジルアルコールエーテル、テトラヒドロフラン

等のアルコールまたはエーテル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソプロピル等のエステル、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサン等のケトン類が用いられる。これらの溶媒は、結着樹脂を溶解させる必要が有るが、色材、その他の添加剤は溶解しなくてもよい。油相に用いる結着樹脂、色材等のトナー成分と溶剤の重量比は、造粒のし易さ、あるいは最終的なトナー収率の点で、10/90から80/20が好ましい。

【0031】本発明においては、油相を調整する前に、色材を予めシナージストと分散剤とによって分散させた色材分散液を作製し、これを結着樹脂等と混合する。色材分散液の作製に際しては、まず、シナージストと分散剤とを色材に付着させる。色材の付着は、通常の攪拌装置を使用して行う。具体的には、例えばアトライター、ボールミル、サンドミル、振動ミル等の粒状メディアを装備した適当な容器に色材、シナージスト、および分散剤を投入し、この容器を好ましい温度範囲、例えば20℃～160℃の温度範囲に保ち、攪拌する方法が使用でき、粒状メディアとしては、ステンレス鋼、炭素鋼等の鋼、アルミナ、ジルコニア、シリカ等が好ましく用いられる。これらの攪拌装置により、色材の凝集を解き、色材の平均粒径が0.5 μm 程度以下、好ましくは0.3 μm 程度以下になるまで、色材を分散させ、攪拌負荷をかけてシナージストと分散剤とを色材に付着させる。これを、溶剤で希釈して、色材分散液とするのである。

【0032】また、本発明においては、色材分散液と結着樹脂等とを混合する際に、色材が凝集しないように、高速剪断等により再度分散させておくのが好ましい。分散は、各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトラタックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の高速剪断機構を備えた分散機により行うことができる。油相液調整の際に、油相液中、1 μm 以下、望ましくは0.5 μm 以下、さらに望ましくは0.3 μm 程度以下にまで、色材を分散しておくことが好ましい。

【0033】次に、これら油相成分は水相中で所定の粒径になるように懸濁造粒される。水相の主要媒体は水であるが、必要に応じて、以下の無機または有機の分散安定剤を添加してもよい。これらの分散安定剤は親水性コロイドを形成することにより油相液滴を分散安定化する。無機の分散安定剤としては、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸バリウム、リン酸三カルシウム、ヒドロキシアパタイト、珪酸ケイソウ土、粘土などがある。これらの無機の分散安定剤の粒子径は好ましくは1～2 μm 、より好ましくは0.1 μm 以下であり、ボールミル、サンドミル、アトライター等の湿式分散器により所望の粒径まで粉碎した後使用するのが望ましい。これら無機の分散安定剤の粒子径が2 μm を越えると、造粒したトナーの粒度分布が広くなりトナーとして使用で

13

きなくなる。これら無機の分散安定剤と併用して用いても良い有機の分散安定剤としては、具体的には、ゼラチン、ゼラチン誘導体（例えば、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、コハク化ゼラチン等）、アルブミン、カゼイン等の蛋白質類、コロジオン、アラビアゴム、寒天、アルギン酸、セルロース誘導体（例えば、カルボキシメチルセルロースのアルキルエステル、ヒドロキシメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等）、合成高分子（例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸塩、

ポリメタクリル酸塩、ポリマレイン酸塩、ポリスチレンスルホン酸塩）等が挙げられる。これらの有機分散安定剤は、単独で用いても良く、また、二種類以上を混合して用いても良い。分散安定剤は、水相の主要媒体に対して 0.001 重量部以上 5 重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【0034】水相には分散安定補助剤を併用して用いてもよい。分散安定補助剤には各種界面活性剤が使いやすい。界面活性剤としては、イオン性、非イオン性の界面活性剤類がある。具体的には、アニオン界面活性剤として、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェニルスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸エステルの硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルのスルホン酸等が使用できる。カチオン活性剤としては、第一級ないし第三級のアミン塩、第四級アンモニウム塩等が使用できる。非イオン活性剤としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンドデシルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、脂肪酸アルキロールアミド等が使用できる。これらの分散安定補助剤は、単独で用いてもまた二種類以上を混合して用いても良い。分散安定補助剤は、水相の主要媒体に対して 0.001 重量部以上 5 重量部以下の範囲で用いるのが好ましい。

【0035】油相と水相の混合は、最終的なトナーの粒径や、製造装置によっても異なるが、通常重量比で、10/90 から 90/10 が好ましい。また、水相中での油相の造粒は、高速剪断下で行うのが好ましい。とくにトナーの粒径を 5~9 μm の範囲にする場合は、使用する高速剪断機構を備えた分散機の選定に注意を払う必要がある。中でも各種ホモミキサー、ホモジナイザー、コロイドミル、ウルトラタラックス、クレアミル等の高速羽根回転型や強制間隔通過型の乳化分散機が使いやすい。

【0036】造粒工程中、あるいは造粒工程後、溶剤を取り除く。溶剤の除去は、常温で行っても良く、あるいは減圧で行っても良い。常温で行うためには、溶剤の沸

14

点より低く、かつ樹脂の T_g を考慮した温度をかける必要がある。樹脂の T_g を大きく越えると望ましくないトナー合一が起こることがある。通常 40℃ 近傍で 3~24 時間攪拌するのが都合が良い。減圧する際は 20~150 mmHg で行うのが都合が良い。

【0037】得られた造粒物（スラリー物）は、溶剤除去後に、塩酸、硝酸、蟻酸、酢酸等の、無機分散安定剤を水溶化する酸類で洗浄するのが好ましい。これによりトナー表面に残存する無機分散安定剤を除去する必要がある。無機分散安定剤や前述した有機の分散安定剤がトナー表面に残留したトナーは、残留付着物の持つ吸湿性のために、トナーとしての帯電性の湿度依存性が悪化してしまう。できる限りこうした分散安定剤を取り除きトナーの帯電性や粉体流動性に対する影響を極力少なくする必要がある。上記酸あるいはアルカリ処理した造粒物は、必要により水酸化ナトリウム等のアルカリ水で再度洗浄してもよい。これにより、酸性雰囲気下に置かれることで不溶化したトナー表面の一部のイオン性物質が、再度、可溶化除去され帯電性や粉体流動性に好都合となる。こうした酸やアルカリ水での洗浄は、トナー表面に遊離し付着したワックスを洗浄除去する効果を有する。洗浄時の pH、洗浄の回数、洗浄時の温度等の条件の外、攪拌機や超音波分散装置等を用いると洗浄が効果的に実施されさらに都合が良い。その後必要に応じてろ過、デカンテーション、遠心分離等のごとき工程を実施し、乾燥後、本発明のトナー粒子を得ることができる。

【0038】本発明の製造方法で得られたトナーは、トナー中の色材粒子平均径が 0.7 μm 以下であり、0.1 μm ~0.5 μm の範囲がさらに望ましい。トナー中の色材粒子平均径が 0.7 μm 以下にコントロールされている時には、数種のトナーを重ねあわせても良好な色調の再現が可能となる。一方、0.7 μm より大きい場合は、十分に分散されてない顔料粒子が多く存在していることを意味し、これでは十分な色再現性および OHP 透過性を得ることができない。さらに、トナー中の顔料粒子が不均一な状態で凝集体として存在していると、トナー粒子間で帯電量のバラつきが顕著になり、電荷量がブロードになったり、またシアン、イエロー、マゼンタ、ブラックの各トナー間で、帯電量に著しい違いが出てしまう。これでは目的とする高品位なフルカラー画像は得られない。ここで、トナー中の色材粒子平均径とは、図 2 の個々の色材粒子分散径 d_i の 10 点平均をとった値である。

【0039】本発明のトナーの形状としては、転写効率の点で、より球形に近い形状のトナーが好ましく、具体的には、形状係数 $MLS2$ で、100~140 の範囲のトナーが好ましく、100~120 がより好ましい。 $MLS2$ が 140 を越えるあたりからトナーの転写効率の低下が認められる。特に、複数のトナー像を現像転写せしめるフルカラー複写機を用いた場合は、従来のモノク

ロトナーと比較して感光体上のトナー量が増加し、従来の不定形トナーを用いただけでは転写効率を向上させるのは困難である。このためカラーの画像形成では、四色のトナーが均一に転写されにくく、さらに中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じ易く、高画質のフルカラー画像を安定に出力することは容易でない。従って、このような球形のトナー形状に起因する転写体へのトナー付着力の低さを効果的に用いてプロセスを設計することが好ましい。また、こうしたトナーの高転写効率特性を利用し、クリーニングレスを採用した、小型で簡素なプロセスを設計することも可能である。

【0040】ここで、MLS2とは、下記式より算出して得られた値をいう。

$$MLS2 = (\text{トナー粒子の絶対最大長})^2 / (\text{トナー粒子の投影面積}) \times \pi \times 1/4 \times 100$$

MLS2の値は、例えば、日立製作所社製「FE-SEM (S=800)」を用い、倍率500倍に拡大したトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報をインターフェイスを介して、ニレコ社製画像解析装置「Luzex III」に導入し解析を行うことにより求めることができる。

【0041】トナーの形状は、トナー製造条件の違い、特にトナー材料の処方及び造粒後のトナーから溶剤を蒸発させる工程条件等を制御することにより、球形から不定形状まで変化させることができ、また、表面に微小な凹凸、皺、穴、突起を持ったトナー形状も得ることが可能である。通常、混練粉砕法で作製したトナーの形状は不定形であり、MLS2は140～160程度であり、溶解懸濁法で作製したトナーのMLS2は100～120程度であることから、本発明においては、より球形に近いトナーを得ることができる溶解懸濁法で作製するのが好ましい。

【0042】本発明の静電潜像現像用トナーには、流動性や、現像性の制御のために、公知の外添剤を加えてもよい。外添剤としては、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化セリウム等の各種無機酸化微粒子及び必要により疎水化した微粒子、ビニル系重合体、ステアリン酸亜鉛、等が使用できる。外添量は添加前のトナーに対して、0.05重量部から5重量部の範囲が好ましい。

【0043】本発明の静電潜像現像剤は、上記静電潜像現像用トナーを用いるものであり、公知の乾式静電荷用現像法に制限なく使用できる。例えばカスケード法、磁気ブラシ法、マイクロトニング法などの二成分現像法、導電性一成分現像法、絶縁性一成分現像法などの一成分現像法、さらには非磁性一成分現像法などに、制限なく使用できる。本発明の静電潜像現像用トナーは、キャリアと組み合わせることにより、二成分現像剤として使用することができる。この場合、キャリアが樹脂被覆層を有していることが好ましい。また、本発明の静電潜

像現像用トナーは、黒色着色材の全部又は一部を磁性粉で置き換えることにより磁性一成分トナーとなり、一成分現像剤として使用することができる。磁性粉としては、マグネタイト、フェライト、又はコバルト、鉄、ニッケル等の金属単体又はその合金を用いることができる。

【0044】本発明の画像形成方法は、潜像担持体上に潜像を形成する潜像形成工程、該潜像を現像剤を用いて顕像化する現像工程、潜像担持体上に形成されたトナー画像を転写体に転写する転写工程、および転写体上のトナー画像を定着する定着工程を有するものである。該潜像を現像剤を用いて現像する工程において、現像剤として、少なくとも結着樹脂と色材とを含む静電潜像現像用トナーであって該色材がシナージストと高分子分散剤とによって分散されてなる静電潜像現像用トナーを用いてなる現像剤を用いていれば、特に制限はない。これらの各工程は、それ自体は一般的な工程であり、たとえば、特開昭56-40868号公報、特開昭49-91231号公報等に記載されている。なお、本発明の画像形成方法は、それ自体公知のコピー機、ファクシミリ機等の画像形成装置を用いて実施することができる。

【0045】以下、本発明の画像形成方法を、画像形成装置とともに具体的に説明する。図3は、本発明の画像形成方法に使用可能なカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。図3のカラー画像形成装置は、画像形成手段と、加熱定着手段と、クリーニング手段とを有している。画像形成手段は、感光体1、コロナ帯電器2、露光装置3、パイプ状の導電性芯金4b上に電気抵抗値を制御した弾性体層4aを設けてなる中間転写体4、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの現像剤を搭載した現像器5a, 5b, 5c, 5d、および転写帯電器6からなる。感光体1としては、a-Se, OPC, a-Si, ZnO の様な光導電絶縁質層を持つ感光ドラムもしくはベルトが用いられ、中でも、OPC やa-Si感光体が好ましく用いられる。コロナ帯電器2としては、感光体とは非接触型の帯電器のほか、ローラや磁気ブラシを用いた接触型のものも用いられる。加熱定着手段は、ハロゲンヒータ等の発熱体を内蔵させた加熱ローラ8と加圧ローラ9とからなる一対の熱ロール定着器を有してなる。また、クリーニング手段として、脱着可能なクリーナー7が設けられている。

【0046】図3に示す装置を用いて、カラー画像を形成する場合には、コロナ帯電器2により帯電させた感光体1を露光装置3により露光して感光体1上に静電潜像が形成される。この静電潜像は、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの現像剤を搭載した現像器5a, 5b, 5c, 5dにて順に現像され、該現像像は中間転写体4に転写される。中間転写体4上のトナー画像は、トナーの摩擦電荷と逆極性のバイアス電荷を転写帯電器6により印可され、転写材10の表面に転写される。転写

17

材 1 0 上のトナー画像は、転写材 1 0 を加熱ローラ 8 と押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラ 9 との間を通過させることによって転写材 1 0 上に定着され、カラー画像が形成される。

【0047】

[結着樹脂の作製例]

(結着樹脂 A (線状ポリエステル) の作製)

ホ^{*} リオキシフ^{*} ロヒ^{*} レン(2, 2)-2, 2-ヒ^{*} ス(4- ヒト^{*} ロキシフェニル) フ^{*} ロハ^{*} ン 1050 部
 フマル酸 520 部
 ハイドロキノン (重合禁止剤) 1 部

表 1 に示す上記材料を、エステル化触媒 (ジブチルスズオキサイド) と共に、ステンレス製攪拌棒、流下式コンデンサー、および窒素導入管を取付けたガラス製 3 リットルの四つ口フラスコに入れ、電熱マントルヒータ中で、窒素気流下、前半は 230℃・常圧下で、後半は 200℃・減圧下にて攪拌しつつ反応を進めた。得られた結着樹脂 A (線状ポリエステル) の物性値を表 1 に示す。

18

【実施例】以下、実施例および比較例をもって本発明を具体的に説明する。ただし下記の実施例および比較例によって本発明が限定されるものではない。なお、実施例及び比較例において、「部」は「重量部」を意味する。

【0048】

(結着樹脂 B～E の作製) 表 1 に示す材料を、結着樹脂 A (線状ポリエステル) と同様の方法で反応させ、結着樹脂 B～D を作製した。得られた結着樹脂 B～D の物性値を表 1 に示す。なお、結着樹脂 D は線状ポリエステル、結着樹脂 B、C は架橋ポリエステルである。

【0049】

【表 1】

		A	B	C	D	E
タイプ		線状	非線状	非線状	線状	線状
原料組成 (重量部)	ポリオキシプロピレン(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)	1050	460	475	1050	1250
	ポリオキシエチレン(2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン)		425	410		
	フマル酸	520				
	ジメチルテレフタル酸		50	50	580	
	無水トリメリット酸		48			
	ドデセニルコハク酸		270			
	テレフタル酸					820
	グリセリン			62		
樹脂物性	ジブチルスズオキサイド (触媒)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	ガラス転移温度 (℃)	66	62	68	59	70
	酸価(KHg/g)	12.6	10.8	20.3	17.5	20.6
	水酸価(KHg/g)	8.9	28.5	31.2	26.9	34.9
	重量平均分子量	2000	9500	1200	5800	2000
	軟化点温度 (℃)	101	114	110	105	108

【0050】 (実施例 1)

【0051】 (A) 色材分散液の調整

下記材料組成の分散液に、ガラスビーズを加えサンドミ

マゼンタ顔料: (C. I. ピグメントレッド 122, ECR186Y; 大日精化社製) 88 部

シナージスト: ジメチルアミノエチルキナクリドン 2 部

高分子分散剤: ポリカプロラクトン (分子量 2000) 10 部

酢酸エチル 100 部

【0052】 (B) 微粒子化ワックスの調整

50 下記材料を、攪拌羽根を装着し、容器回りに熱媒を循環

ル分散機に装着した。分散容器回りを冷却しながら、高速攪拌モードで 3 時間分散し、その後酢酸エチルで希釈し色材濃度 10 重量%濃度の色材分散液を調整した。

19

させる機能を持った分散機に投入した。毎分 8 3 回転で撹拌しながら徐々に温度を上げてゆき、100℃まで温度を上げ、100℃に保ったまま 3 時間撹拌した。次に撹拌を続けながら毎分約 2℃の割合で室温まで冷却し、微粒子化したワックスを析出させた。レーザ回折/散乱粒度分布測定装置「LA-700」（堀場製作所社製）を用いてワックスの平均粒度を測定すると約 1.02 μ

パラフィンワックス：（融点：85℃、融解潜熱：193mJ/mg）

トルエン

【0053】（C）油相溶液の調整

下記材料を、結着樹脂が溶剤に充分に溶解することを確認したのち混合し、混合物をホモミキサー「エースホモ

結着樹脂 A：

結着樹脂 B：

色材分散液：（顔料濃度 10 重量%）

微粒子化ワックスの分散液：（ワックス濃度 15 重量%）

酢酸エチル

【0054】（D）水相溶液の調整

水相溶液として用いる、「炭酸カルシウム水溶液」と「カルボキシルメチルセルロース水溶液」とを調整した。

（D-1）炭酸カルシウム水溶液の調整

炭酸カルシウム：（平均粒径 0.03 μm）

純水

（D-2）カルボキシルメチルセルロース水溶液の調整
カルボキシルメチルセルロース「セロゲン BSH」（第一工業製薬社製）2 部を、純水 9 8 部に溶解させ、カルボキシルメチルセルロース水溶液を得た。

【0055】（E）トナーの造粒

油相溶液 6 0 部、炭酸カルシウム水溶液 1 0 部、およびカルボキシルメチルセルロース水溶液 3 0 部を、コロイドミル（日本精機社製）に投入し、ギャップ間隔 1.5 mm、毎分 8 0 0 0 回転で 2 0 分間乳化をおこなった。次に、上記乳化物を、ロータリーエバポレータに投入、3 9 9 0 Pa（30mmHg）の減圧下、室温で 3 時間脱溶媒を行った。その後 1 2 N 塩酸を pH 2 になるまで加え、炭酸カルシウムをトナー表面から除去した。その後、1 0 N の水酸化ナトリウムを pH 1 0 になるまで加え、さらに超音波洗浄槽中で撹拌機で撹拌しながら一時間撹拌を継続した。さらに遠心沈降を行い、その上澄みを三回交換して洗浄した後、乾燥してマゼンタトナーを得た。

コールターカウンター「T.A-II 型」（コールター社

シア顔料：（C.I. ピグメントブルー-15:3,

シアインブルー-4933M; 大日精化社製）

シアネージスト：1-アミノアントラキノン-2-カルボン酸

【0058】（実施例 3）色材分散液を調整する際に、色材とシアネージストを以下のように変更した他は、実施例 1 と同様に、イエロートナーを作製した。また、この

イエロー顔料：（C.I. ピグメントイエロー-180, ヘキスト社製）

シアネージスト：下記化合物（Pは C.I. PIGMENT YELLOW 180）

20

m であった。このワックス分散液を高圧乳化機「APV GAULIN HOMOGENIZER 15MR 型」（APPVGAULIN 社製）を用い、圧力 5.10 × 10⁵ Pa（500 KG/CM²）で再度分散を行った。同様にワックス粒度を測定したところ 0.81 μm であった。作製した微粒子化ワックスの分散液は、ワックスの重量濃度が 15 重量% 濃度になるように酢酸エチルで希釈した。

15 部

85 部

10 ジナイザー」（日本精機社製）に投入し、毎分 1 5 0 0 0 回転で 2 分間撹拌し、均一な油相溶液を調整した。

70 部

30 部

50 部

33 部

32 部

下記材料を、ボールミルで 4 日間撹拌し、炭酸カルシウム水溶液を得た。上述したレーザ回折/散乱粒度分布測定装置「LA-700」（堀場製作所社製）を用いて炭酸カルシウムの平均粒度を測定すると約 0.08 μm であった。

60 部

40 部

製）を用い測定したトナーの体積平均粒度は 6.5 μm、粒度分布の指標である GSD（体積平均粒度である、d84/d16 のルートを求めたもの）は 1.22、形状係数 M_LS₂ は 1.07 であった。

【0056】（F）現像剤の調整

（E）で作製したトナーに、シリカ「R972」（日本アエロジル社製）0.5 重量部をヘンシェルミキサーを用いて添加した。このトナーにキャリアコアとして「F300」（パウダーテック社製）にポリメチルメタクリレート 0.5 重量部、ニードでコートしたキャリアを作製し、トナー重量濃度で 8% になるように調整し、マゼンタカラー現像剤とした。

【0057】（実施例 2）色材分散液を調整する際に、色材とシアネージストを以下のように変更した他は、実施例 1 と同様に、シアントナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例 1 と同様にマゼンタカラー現像剤を得た。

88 部

2 部

トナーを用い、実施例 1 と同様にイエローカラー現像剤を得た。

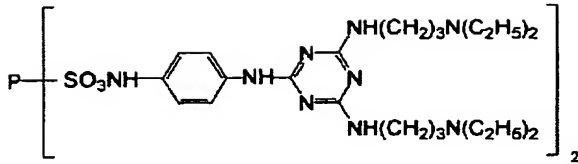
88 部

2 部

21

【0059】

【化1】



カーボンブラック (#25, 三菱化学社製)

シナージスト: ジメチルアミノエチルキナクリドン

【0061】(実施例5) 色材分散液を調整する際に、高分子分散剤を12-ヒドロキシステアリン酸の重合体(酸価20mg KOH/g)に替えた以外は、実施例1と同様に、マゼンタトナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。

【0062】(実施例6) 結着樹脂を、結着樹脂Aと結着樹脂Bから結着樹脂Cと結着樹脂Dに変え、シナージストをジヒドロキシキナクリドンに、高分子分散剤をポリカプロラクトン(分子量5000)に替えた以外は、実施例1と同様に、マゼンタトナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。

【0063】(実施例7) シナージストをジメチルアミノエチルキナクリドンに替えた以外は、実施例6と同様に、マゼンタトナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得

(実施例9)

結着樹脂A

結着樹脂B

マゼンタ顔料: (C. I. ピグメントレッド122、ECR186Y、

大日精化社製)

シナージスト: ジメチルアミノエチルキナクリドン

高分子分散剤: ポリカプロラクトン(分子量2000)

パラフィンワックス: (融点: 85℃、融解潜熱: 193mJ/mg)

上記組成の混合物をBRバンパリーミキサーを用い、溶融混練した後、フィツミルを用いて粗粉碎し、さらにジェットミルを用いて微粉碎した。この粉碎トナーを風力式分級機を用いて分級し、不定形トナーを作製した。トナー平均径は、7.2μm、MLS2は154、顔料分散径0.3μmであった。実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。また実施例1と同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。OHP画像は、鮮明で良好であった。画像のホットオフセットは200℃で未発生であった。連続評価を行っても8000枚まで画像劣化が無く、また機械内汚染の少ない良好な画像が得られた。

【0066】(実施例10) 図4は、本発明の画像形成方法に使用可能な非磁性一成分現像ユニットの構造を示す概略図である。図4に示す非磁性一成分現像ユニット

22

【0060】(実施例4) 色材分散液を調整する際に、色材とシナージストを以下のように変更した他は、実施例1と同様に、ブラックトナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてブラックカラー現像剤を得た。

88部

2部

た。

【0064】(実施例8) 結着樹脂を、線状ポリエステルである結着樹脂Eのみにした以外は、実施例5と同様に、マゼンタトナーを作製した。顔料の平均粒度を測定すると0.3μmであった。トナーの平均粒度は7.8μm、GSDは1.35であった。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。実施例1と同様に現像剤を調整し実機での評価を行った。OHP画像は、鮮明で良好なものであった。画像のホットオフセット温度は155℃で発生し、オイルレス定着生は不十分であった。連続評価をすると、8000枚まで画像劣化の少ない良好なものであった。また機械内の汚れも発生しなかった。高温高湿での画像も画像乱れがなく良好なものであった。トナー熱保存性指数は19%であった。

【0065】

60部

26部

6部

2部

2部

4部

は、トナー溜め11と、供給ロール12、シール材13、現像ロール14、および規制ブレード15から構成されている。実施例1に記載のトナーと図4に示す非磁性一成分現像ユニットを登録した「レーザープレス4161」(富士ゼロックス社製)改造機を用いて画質の評価を行った。ハードロールに対し、定着温度155℃での、ベタ部画像では入射測定角が60/60の条件で、トナー付着量が0.6~0.7mg/cmの時、光沢度はどの色も20以上の高光沢を示した。またオフセット温度も210℃以上でも発生しなかった。OHP画像も鮮明で良好であった。

【0067】(比較例1) シナージストと高分子分散剤の両方を使用しない以外は、すべて実施例2と同様にしてシアントナーを作製した。顔料の平均粒度を測定すると約0.8μmであった。トナーの平均粒度は8.3μ

23

m、GSDは1.35であった。また、このトナーを用い、実施例2と同様にシアンカラー現像剤を得た。

【0068】(比較例2)シナージストを使用しない以外は、すべて実施例1と同様にしてマゼンタトナーを作製した。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。この現像剤を評価したところ、OHP画像は、ベタ画像部は良好であるが画像面積率20~30%の部分が暗く十分な発色が得られなかった。

【0069】(比較例3)シナージストを用い無い以外 10 は、すべて実施例9と同様にしてトナーを作製した。顔

24

料分散径は1.5 μ mであった。また、このトナーを用い、実施例1と同様にしてマゼンタカラー現像剤を得た。この現像剤を評価したところ、OHP画像は暗く、画像品位の低いものであった。

【0070】[トナーの評価方法]得られたトナーおよび現像剤について、下記の方法により、評価を行った。評価結果をトナー物性(トナーの体積平均粒度、粒度分布の指標であるGSD、形状係数MLS2)とともに表2に示す。

【0071】

【表2】

原 料 種				ト ナ ー 物 性			性 能 評 価									
	結着剤		シナジスト	高分子分散剤	体積平均径 (μm)	顔料分散径 (μm)	OHP透過性 (%)	光沢度	転写効率 (%)			画像濃度 (%)	かぶり	耐オフセット性	定着画像強度	
	線状	非線状							1	2	最終					
実施例 1	A	B	ジナフタジエチル ジカドリン	ポリカボナート Mw2000	7.1	108	0.3	89	60	99	99	98	1.7	○	○	良好
実施例 1	A	B	↑	↑	7.8	107	0.2	89	62	99	99	98	1.8	○	○	良好
実施例 3	A	B	↑	↑	7.8	108	0.5	90	59	99	99	98	1.7	○	○	良好
実施例 4	A	B	↑	↑	7.0	107	0.3	—	60	99	100	99	1.7	○	○	良好
実施例 5	A	B	↑	12-ヒドロキシステアリン酸重合体 ¹⁾	7.8	105	0.2	90	60	99	100	99	1.7	○	○	良好
実施例 6	D	C	非ナフタジエチル ジカドリン	ポリカボナート Mw5000	8.2	106	0.3	88	61	98	99	97	1.8	○	○	良好
実施例 7	D	C	ジナフタジエチル ジカドリン	↑	7.6	109	0.2	89	64	99	98	97	1.7	○	○	良好
実施例 8	E	なし	↑	12-ヒドロキシステアリン酸重合体 ²⁾	7.8	110	0.3	89	74	97	98	97	1.8	×	×	良好
実施例 9	A	B	ジナフタジエチル ジカドリン	ポリカボナート Mw2000	7.2	154	0.3	88	60	95	92	87	1.8	○	○	良好
比較例 1	A	B	なし	なし	8.3	105	0.8	77	51	98	99	97	1.4	×	×	良好
比較例 2	A	B	なし	ポリカボナート Mw2000	7.9	109	0.9	80	55	95	97	92	1.3	○	○	良好
比較例 3	A	B	なし	↑	7.1	159	1.5	51	51	92	92	85	1.4	×	○	良好

1) 2) 12-ヒドロキシステアリン酸重合体の炭素：20mg KOH/g

1) 2) 12-ヒドロキシステアリン酸重合体の濃度: 20mg KOH/g

【0072】 (1) OHP透過性および発色性

各色について得られた現像剤を用い、「A Color 635」(富士ゼロックス社製)を改造した画像出力評価装置を用いて、熱定着ロールにオイルを供給せずにOHPシート上、および普通紙上に画像形成を行った。

感光体
ROS光学系
プロセス速度
潜像電位
現像ロール

OPC ($\phi 84$)
LED (400dpi)
160mm/s
背景部=-550V、画像部=-150V
マグネット固定、スリーブ回転、マグネット磁束密度=5

(図1に画像出力評価装置の概略を示す。)画像形成の諸条件を下記に示す。現像ロール、感光体と現像ロールの間隔、感光体と現像ロールの間隔、現像バイアスについては、各色の現像器について共通とした。

【0073】

00G (スリーブ上)、スリーブ径=φ25、スリーブ回
転速度=300mm/s

感光体と現像ロールの間隔 0.5mm
現像剤層厚規制部材と現像ロールとの間隔 0.5mm
現像バイアス DC成分=-500V、AC成分=1.5kV P-P (8kHz)
転写条件 コロトロン転写 (ワイヤ径=85μm)
定着条件 フッ素ロール、オイル供給無し
環境条件 常温常湿 (23℃, 50%RH)
および高温高湿 (28℃, 85%RH)

【0074】OHP透過性の評価は、OHPシート上に作像した画像の、各色ごとに以下の波長での光透過率を分光光度計「U-3210」(日立製作所社製)を用いて測定することにより行った。

シアン ————— 480nm
マゼンタ ————— 680nm
イエロー ————— 580nm

【0075】発色性の評価は、定着温度155℃で、普通紙上にベタ画像を形成し、ベタ画像部で、入射測定角が60/60の条件で、白色光を照射し、トナー付着量が0.6~0.7mg/cmの時の光沢度をグロスメーターにより測定した。光沢度20以上を高光沢とする。

【0076】(2)帯電・現像性(帯電量・転写効率・画像濃度とカブリ)

(帯電量)実施例1~9および比較例1~3により、得られたトナーの帯電量を測定した。本発明のトナーを用いた各色の現像剤は-15から-20μC/gの帯電量を持っており顔料による差はほとんど無かった。一方、比較例1のトナーは-14μC/gであり、比較例2のトナーは-15μC/g、比較例3のトナーは-14μC/gであった。

【0077】(転写効率)感光体から中間転写体への転写効率1の測定には、感光体上のトナー像を透明な粘着テープで採取し、その画像をカラー反射濃度計で測定する。次に、再度トナー像を作製し、トナー像を中間転写体へ転写し同様に粘着テープで採取しその画像濃度を測定した。転写効率は以下の式に従い算出する。

【0078】転写効率1=(中間転写体から採取したトナー画像濃度)/(感光体から採取したトナー画像濃度)

【0079】同様に中間転写体から転写材への転写効率は以下の式に従い算出する。

【0080】転写効率2=(転写材から採取したトナー画像濃度)/(中間転写体から採取したトナー画像濃度)

【0081】最終転写効率は以下の式に従い算出する。

【0082】最終転写効率=転写効率1×転写効率2

【0083】(画像濃度とカブリ)OHP透過性および発色性評価の場合と同様の条件で、普通紙上に画像形成を行い、カラー反射濃度計(Color reflection densitometer)「X-rite 404A」(X-rite社

製)で、画像濃度を測定した。また、非画像部におけるカブリの有無は目視により確認した。

【0084】(3)定着性

(耐オフセット性)富士ゼロックス社製「A-Color」の改造機により、オフセット温度を測定し、以下の基準で耐オフセット性を判断した。

オフセット温度150℃未満……………×

オフセット温度150℃以上180℃未満……△

20 オフセット温度180℃以上……………○

【0085】(定着画像強度)OHP透過性および発色性評価の場合と同様の条件で、普通紙上に画像形成を行い、以下の基準で定着画像強度を判断した。

良好——ロール温度180℃で定着した画像をしごいてトナーの剥離無し

劣る——画像をしごくときトナーの剥離あり

【0086】(4)その他

また、トナー5gを45℃、50%RHのチャンバーに17時間放置した後、室温に戻し、このトナーを2g採って、目開き45μmのメッシュに投入し、一定の条件で振動させ、メッシュ上に残ったトナーの重量を測定し、重量比を算出する(熱ブロッキング指数)という方法でトナーの熱ブロッキング性を評価したところ、本発明のトナーは、熱ブロッキング指数が6%未満と凝集が少なく、保存時の安定性にも優れていた。さらに、本発明のトナーを用いて得られた画像は高解像度の良好なものであり、転写材へのオフセットも無かった。さらに、3万枚連続の複写を行ったが3万枚後の画像は初期と変化のない良好なものであった。さらに高温高湿で画像評価を行ったが、画像乱れはまったくなかった。一方、比較例1のトナーは、熱ブロッキング指数は8.4%と高く保存安定性にも劣り、得られた画像は高解像度の良好なものであるが、3万枚連続の複写を行った場合の3万枚後の画像は初期に比べ、やや画質が低下した。また、比較例2のトナーは、高温高湿下での画像かぶりが観察された。

【0087】以上の実施例から、本発明のトナーは、一成分現像剤としても、また、二成分現像剤としても使用可能であり、また、溶解懸濁法で作製したか、混練粉碎法で作製したかにかかわらず、トナー定着後の光透過率

29

が 85%以上と OHP 透過性に優れ、また、高い光沢度を有し発色性にも優れていることが分かる。また、現像剤の帯電量も、 -15 から $-20 \mu\text{C/g}$ と十分で、感光体 1 から中間転写体 4 への各色の転写効率 は 98~99%、中間転写体 4 から転写材 10 への転写効率は 98~99%、総合的には 96~98% の高い転写効率を有し、また、高現像濃度でカブリも少なく、帯電・現像特性に優れていることが分かる。また、非線状の樹脂を含有する結着樹脂を用いた場合にも、同様に OHP 透過性・発色性に優れていると同時に、結着樹脂の性能が如何

【0088】一方、シナージストと高分子分散剤のいずれをも用いない場合は、OHP 画像は、中間調が暗い画像となり、透明性に劣ることが分かる。それだけでなく、画像のホットオフセットは 145°C で発生し、オイルレスでの定着性は不十分であることが分かる（比較例 1）。高分子分散剤は用いているが、シナージストを用いない場合は、ベタ部の OHP 発色は十分であるが、低画像濃度部での発色が不十分であることが分かる（比較例 2、3）。

【0089】

【発明の効果】以上述べてきたように、本発明によれば、色材の分散性が良好で、透明性、発色性に優れ、安定した帯電性、現像性を有する静電潜像現像用トナーを提供することができる。また、特に、架橋構造を有する非線状樹脂を結着樹脂として用いた場合にも、色材の分散性を安定化することができ、定着性に優れると同時に

30

に、透明性、発色性、帯電性、および現像性に優れ、カラー画像の形成に特に適した静電潜像現像用トナーを提供することができる。すなわち、シアン、マゼンタ、イエロー、ブラックの各色のトナーを重ねあわせても良好な色調の再現を可能とし、理想的な減色混合法によるあらゆる色調の実現が可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 ワックスの DSC 吸熱曲線を示す模式図である。

【図 2】 トナー粒子の断面を示す模式図である。

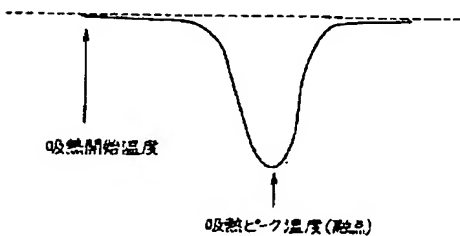
【図 3】 本発明の画像形成方法に使用可能なカラー画像形成装置の一例を示す概略図である。

【図 4】 本発明の画像形成方法に使用可能な非磁性成分現像ユニットの構造を示す概略図である。

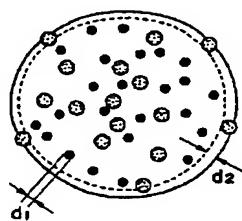
【符号の説明】

- | | |
|----|------------------------|
| 1 | 感光体（静電潜像担持体）、 |
| 2 | コロナ帯電器、 |
| 3 | 露光装置 |
| 4 | 中間転写体、 |
| 5 | 四色現像器 (5a, 5b, 5c, 5d) |
| 6 | 転写帯電器、 |
| 7 | クリーナー |
| 8 | 加熱ローラ |
| 9 | 加圧ローラ |
| 10 | 転写材 |
| 11 | トナー溜め、 |
| 12 | 供給ローラ、 |
| 13 | シール材 |
| 14 | 現像ローラ、 |
| 15 | 規制ブレード |

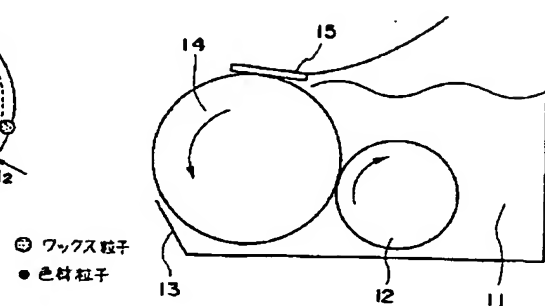
【図 1】



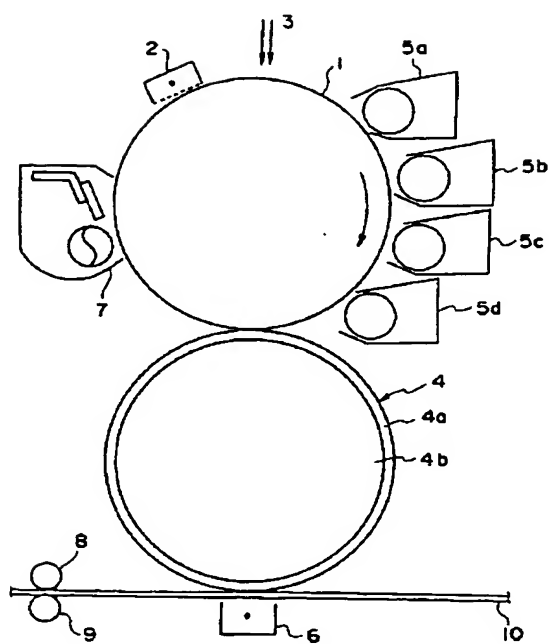
【図 2】



【図 4】



【図 3】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.